

10/518449

518,449

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/005224 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 11/08, 2/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006838

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2003 (27.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 763.0 3. Juli 2002 (03.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDEMANN,
Thomas [DE/DE]; Paul-Klee-Strasse 2b, 68519 Viernheim (DE). SIEBENHAAR, Ursula [DE/DE]; Heinrich-von-Kleist-Str.5a, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHODS FOR OLIGOMERIZING ALKENES IN A NUMBER OF SUCCESSIVE, HETEROGENEOUS CATALYST ZONES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON ALKENEN IN MEHREREN AUF EINANDER FOLGENDEN, HETEROGENEN KATALYSATORZONEN

(57) Abstract: The invention relates to methods for oligomerizing an alkene flow on a solid catalyst that contains sulfur and nickel by carrying out the oligomerization in two or more than two successive catalyst zones. The molar ratio of sulfur to nickel in the first catalyst zone is less than 0.5 and, in the last catalyst zone, is equal to 0.5 or greater than 0.5, and when there are additional catalyst zones between the first and the last catalyst zones, the molar ratio of sulfur to nickel does not fall below that of the respectively preceding catalyst zone with regard to the principal direction of the feedstock flow.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator, indem man die Oligomerisierung in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgenden Katalysatorzonen vornimmt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,5 und in der letzten Katalysatorzone 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt und im Falle weiterer Katalysatorzonen zwischen der ersten und der letzten Katalysatorzone das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel dasjenige der jeweils vorangehenden Katalysatorzone, bezogen auf die Hauptrichtung des Einsatzstoffstromes, nicht unterschreitet.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/005224 A1

Verfahren zur Oligomerisierung von Alkenen in mehreren aufeinander folgenden, heterogenen Katalysatorzonen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator.

10

Alkene mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische, insbesondere Alkene mit 4 Kohlenstoffatomen, stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Vor allem der jeweilige C₄-Schnitt, d.h. das Gemisch aus Butenen

15 und Butanen eignet sich nach Abtrennung des Isobutens sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Octenen und Dodecenen. Sowohl die Octene als auch die Dodecene werden, im Anschluss an eine Hydroformylierung und nachfolgende Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen, z.B. für die Herstellung von Weichmachern
20 oder Tensidalkoholen, verwendet.

Bei Weichmacheralkoholen wirkt sich der Verzweigungsgrad in der Regel auf die Eigenschaften des Weichmachers aus. Der Verzweigungsgrad wird durch den Iso-Index beschrieben, der die mittlere
25 Zahl der Methylverzweigungen in der jeweiligen Fraktion angibt. So tragen z.B. n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum ISO-Index einer C₈-Fraktion bei. Je niedriger der Iso-Index ist, um so linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher die Linearität, d.h. je niedriger
30 der Iso-Index ist, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxidierung und umso besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers. Ein niedrigerer Iso-Index führt beispielsweise bei Phthalat-Weichmachern zu einer verminderten Flüchtigkeit und bei Weich-PVC-Sorten, welche diese Weichmacher enthalten, zu einem
35 verbesserten Kältebruchverhalten.

Es gehört zum Stand der Technik, Alkene an Nickel- und Schwefelhaltigen heterogenen Katalysatoren zu niedermolekularen Oligomeren umzusetzen. Hierzu geeignete Katalysatoren sind weiter unten
40 beschrieben.

Die bisher bekannten derartigen Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass wegen des zum Reaktorausgang hin abnehmenden Gehaltes an Alken im Einsatzstoffstrom bislang in der Regel nur durch Temperaturerhöhung im Auslass-seitigen Teil des Katalysatorbettes
45 oder Einsatz eines aktiveren Katalysators in diesem Bereich oder durch ein insgesamt vergrößertes Volumen an Katalysator ein be-

friedigender Umsatz der Alkene zu wenig verzweigten Alkenen möglich ist.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen 5 Nachteilen des Standes der Technik mittels eines verbesserten Katalysatorbettes abzuhelpfen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man 10 die Oligomerisierung in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgenden Katalysatorzonen vornimmt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,5 und in der letzten Katalysatorzone 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt 15 und im Falle weiterer Katalysatorzonen zwischen der ersten und der letzten Katalysatorzone das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel dasjenige der jeweils vorangehenden Katalysatorzone, bezogen auf die Hauptrichtung des Einsatzstoffstromes, nicht unterschreitet.

20

Unter "Oligomeren" werden hierin Dimere, Trimere und höhere Oligomere der Alkene verstanden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Dimeren dieser Alkene.

25

Als Einsatzstoffe kommen vorzugsweise Alkene mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, deren Gemische untereinander oder Gemische derartiger Alkene mit Alkanen in Betracht. Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren eignet sich besonders für die Umsetzung von 30 Gemischen von Alkenen mit 3 und insbesondere 4 Kohlenstoffatomen, vor allem Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2-Buten und ein oder mehrere Butane enthalten und die im Wesentlichen frei sind von Isobuten.

35 Der Reaktor ist in der Regel ein (zylindrischer) Rohrreaktor. Alternativ kann als Reaktor eine Reaktorkaskade aus mehreren, vorzugsweise zwei oder drei, hintereinander geschalteten derartigen Rohrreaktoren (Teilreaktoren) verwendet werden, wie sie beispielsweise bekannt ist aus WO-A 99/25668 oder WO-A 01/72670.

40

Die Katalysatoren, an denen die Oligomerisierung durchgeführt wird, sind heterogene Katalysatoren, die Schwefel und Nickel enthalten. Sie sind allgemein bekannt, beispielsweise aus FR-A 2 641 477, EP-A 272 970, WO-A 95/14647 und WO-A 01/37989, US-A 45 2,794,842, US-A 3,959,400, US-A 4,511,750, US-A 5,883,036, welche hinsichtlich der darin offenbarten, Schwefel und Nickel enthaltenden Katalysatoren hiermit vollinhaltlich in Bezug genommen.

werden. Besonders geeignet sind hierrunter solche Katalysatoren, die zu einem geringen Verzweigungsgrad in den damit erhältlichen Oligomeren führen, vor allem jene gemäß WO-A 95/14647, WO-A 01/37989 und den in diesen beiden Dokumenten zitierten diesbezüglichen Dokumenten des Standes der Technik.

Die Gesamtheit des Katalysators, welchen der Einsatzstoff im Reaktor überstreicht, wird hierin als Katalysatorfestbett bezeichnet. Wird eine Reaktorkaskade verwendet, so ist das Katalysatorfestbett in der Regel über sämtliche Teilreaktoren der Kaskade verteilt.

Das Katalysatorfestbett in seiner Gesamtheit ist erfindungsgemäß in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgende Katalysatorzonen unterteilt. Eine Katalysatorzone ist dabei ein Abschnitt des Katalysatorfestbettes in Strömungsrichtung des Einsatzstoffes. Eine solche Katalysatorzone zeichnet sich durch ein spezifisches Schwefel-zu-Nickel-Verhältnis gegenüber ihrer benachbarten Katalysatorzone, insbesondere - falls die Katalysatorzone zwischen zwei anderen Katalysatorzonen angeordnet ist - diesen beiden benachbarten Katalysatorzonen aus. Eine Katalysatorzone kann im Falle einer Reaktorkaskade innerhalb eines einzigen Teilreaktors angeordnet oder zusammenhängend über zwei oder mehrere aufeinander folgende Teilreaktoren verteilt sein, ohne dass das Katalysatorfestbett im ersten und letzten Teilreaktor gänzlich von dieser Katalysatorzone gebildet werden muss.

Insbesondere die Katalysatoren der ersten und der letzten Katalysatorzone können zum Zwecke der Umsetzung jeweils in einem einzelnen Reaktor oder jeweils in einer Kaskade von Reaktoren untergebracht sein.

Der Einsatzstoffstrom kann auch aufgeteilt und die so erhaltenen Teilströme dem Katalysatorfestbett an unterschiedlichen Stellen zugeführt werden, etwa bei Verwendung einer Reaktorkaskade an den Stellen welche zwischen den einzelnen Reaktoren angeordnet sind. Weiterhin ist es möglich, einen Teilstrom des gesamten Einsatzstoffstromes vor Beginn einer Katalysatorzone oder - insbesondere wenn sich eine Katalysatorzone von einem zum nächsten Teilreaktor einer Kaskade erstreckt - an der sich daraus ergebenden Teilungsstelle der Katalysatorzone zwischen den beiden Teilreaktoren zuzuführen.

Als Katalysatoren der ersten Katalysatorzone, in denen das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel weniger als 0,5 beträgt, werden vorzugsweise derartige Katalysatoren gemäß WO-A 95/14647 oder WO-A 01/37989 verwendet.

5

Als Katalysatoren für die letzte Katalysatorzone, in denen das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel gleich 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt, werden vorzugsweise derartige Katalysatoren gemäß FR-A 2 641 477, EP-A 272 907, US-A 3,959,400 oder US-A 4,511,750

10 verwendet, insbesondere mit einem molaren Verhältnis von Schwefel zu Nickel von mehr als 0,8 und ganz besonders bevorzugt mit einem molaren Verhältnis von Schwefel zu Nickel von größer oder gleich 1.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise an einem Katalysatorfestbett durchgeführt, in dem das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone mehr als 0,6 beträgt.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren an einem Katalysatorfestbett durchgeführt, in dem das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone mehr als 0,8 beträgt.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren an einem Katalysatorfestbett durchgeführt, in dem das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzo-

30 ne gleich oder mehr als 1 beträgt.

Die zweite und alle weiteren Katalysatorzonen des Katalysatorfestbettes werden hierin zur Unterscheidung von der ersten Katalysatorzone auch als "übrige Katalysatorzonen" bezeichnet.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone, in der das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel weniger als 0,5 beträgt, zu 50 bis 99, vorzugsweise zu 65 bis 99, vor al-

40 lem zu 80 bis 99 und insbesondere zu 90 bis 99 % umgesetzt werden.

Weiterhin wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in den übr-

45 gen Katalysatorzonen zu 10 bis 99, vorzugsweise zu 50 bis 99 % umgesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 50 bis 99, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 65 bis 99, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 80 bis 95, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 80 bis 95, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 50 bis 99 % umgesetzt werden.

Weiterhin wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise so durchgeführt, dass über alle Katalysatorzonen ein Gesamtumsatz der Alkene des Einsatzstoffstroms von mehr als 91, vorzugsweise mehr als 95 und insbesondere mehr als 97 % erreicht wird.

Die Oligomerisierungsreaktion wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 30 bis 280, vorzugsweise von 30 bis 190 und insbesondere von 40 bis 130°C und einem Druck von im Allgemeinen 1 bis 300, vorzugsweise 5 bis 100 und insbesondere 10 bis 50 durchgeführt. Der Druck wird dabei zweckmäßigweise so gewählt, dass der Einsatzstoff bei der eingestellten Temperatur überkritisch und insbesondere flüssig vorliegt. In den einzelnen Rohrreaktoren einer Reaktorkaskade können dabei unterschiedliche Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und/oder Temperatur im Rahmen dieser Druck- und Temperaturbereiche eingestellt sein.

Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren kann adiabatisch oder isotherm durchgeführt werden.

Die Verfahrensführung ist im Übrigen dem Fachmann hinreichend bekannt, vor allem aus der WO-A 99/25668 und der WO-A 01/72670, auf die hiermit diesbezüglich vollinhaltlich Bezug genommen wird.

- 5 Nach dem Verlassen des Reaktors werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen getrennt und gewünschtenfalls in das Verfahren zurückgeführt (vgl. etwa die WO-A 95/14647). Die Auftrennung erfolgt in der Regel durch fraktionierte Destillation.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber den bekannten Verfahren dieses Typs dadurch aus, dass es zu einem hohen Alken-Umsatz bei gleichzeitig niedrigem Verzweigungsgrad der so erhältlichen Oligomeren führt. Diese Wirkung konnte wegen des zum

- 15 Reaktorausgang hin abnehmenden Gehaltes an Alken im Einsatzstoffstrom bislang in der Regel nur durch Temperaturerhöhung im hinteren Teil des Katalysatorbettes oder Einsatz eines aktiveren Katalysators in diesem Bereich oder durch ein insgesamt vergrößertes Volumen an Katalysator erzielt werden.

20

Beispiele

I. Katalysatoren

- 25 Das verwendete $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stammte von der Firma Fluka.

Katalysator "1a" (S:Ni-Verhältnis = 0)

Gemäß der DE-A 43 39 713, Beispiel 1, wurde ein schwefelfreier Katalysator aus 50 Gew.-% NiO , 37 Gew.-% SiO_2 und 13 Gew.-% TiO_2

- 30 hergestellt.

Katalysator "1b" (S:Ni-Verhältnis = 0,34)

- Als Träger wurde γ -Aluminiumoxid vom Typ "D10-10" der Firma BASF
35 AG (3 mm-Sternenstränge, BET-Oberfläche $202 \text{ m}^2/\text{g}$, Wasseraufnahmevermögen $0,76 \text{ ml/g}$, Glühverlust 1,6 Gew.-%) verwendet.

200 g dieses Trägers wurden bei Raumtemperatur mit 125 ml einer Lösung aus 125 mmol 96 %-iger H_2SO_4 , 361 mmol 97 %-igem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

- 40 $6 \text{ H}_2\text{O}$ und Wasser unter Rühren getränkt. Der so erhaltene Katalysator wurde 10 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet und 2 Stunden unter Luft bei 500°C calciniert. Danach wurde der Anteil des Nickels („Ni“) zu 9,04 Gew.-% und der des Schwefels („S“) zu 1,67 Gew.-%, jeweils am Gesamtgewicht des erhaltenen Katalysators, so-
45 wie das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel („S:Ni“) im Katalysator zu 0,34 ermittelt.

Der Gehalt des fertigen Katalysators an Schwefel wurde über die quantitative Infrarot-Analyse des bei der Verbrennung des Katalysators entstandenen Schwefeldioxids ermittelt. Der Gehalt an Nickel war über ICP-Massenspektrometrie zugänglich.

5

Katalysator "1c" (S:Ni-Verhältnis = 1)

Als Träger wurde γ -Aluminiumoxid vom Typ "D10-10" der Firma BASF AG (4 mm-Stränge, BET-Oberfläche 210 m²/g, Wasseraufnahmevermögen 10 0,73 ml/g, Glühverlust 1,8 Gew.-%) verwendet.

400 g dieses Trägers wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 184 g NiSO₄ · 6 H₂O in Wasser unter Rühren getränkt. Das Volumen des verwendeten Wassers wurde dabei entsprechend dem Wasseraufnahmevermögen des Trägers gewählt. Der so erhaltene Katalysator wurde 16 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet und 2 Stunden unter Luft bei 500°C calciniert. Danach wurde der Anteil des Nickels („Ni“) zu 7,9 Gew.-% und der des Schwefels („S“) zu 4,32 Gew.-%, jeweils am Gesamtgewicht des erhaltenen Katalysators, so wie das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel („S:Ni“) im Katalysator zu 1 ermittelt.

II. Oligomerisierungen

25 A) Apparatur

Abbildung 1 zeigt das Schema einer Vorrichtung, in der das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich bei 30 bar beispielhaft durchgeführt wurde. Der Alken-haltige Strom (im Folgenden "Feed" 30 genannt) wurde über F dem adiabatischen Teilreaktor R1 und von dort über eine Zwischenkühlung ZK dem adiabatischen Teilreaktor R2 zugeführt. Die Teilreaktoren hatten eine Länge von 4 m und einen Durchmesser von 0,08 m, somit jeweils ein Volumen von 20 Litern; wurden nur 20 Liter Katalysator eingesetzt, so wurden diese 35 in einen der beiden Teilreaktoren verfüllt, während der zweite Steatitkugeln als Inertmaterial enthielt. Der Austrag aus Reaktor R2 wurde in der Kolonne K destillativ aufgearbeitet und das oligomere Produkt als Sumpf über B entnommen. Der Kopfstrom der Kolonne K wurde teilweise über Z in den Reaktor R1 zurückgeführt, 40 der übrige Teil des Kopfstroms wurde über P (als "Purge"-Strom) aus der Vorrichtung geschleußt.

Der gegenüber dem Eigendruck des Raffinats II erhöhte Reaktionsdruck wurde mittels einer vorgeschalteten Reaktoreinsatzpumpe erzeugt und mittels üblicher Druckhaltevorrichtungen nach dem Reaktor reguliert.

Es kamen die Buten/Butan-Gemische gemäß Tabelle 1 zum Einsatz

Tabelle 1 (Angaben sind Gew.-% am gesamten Einsatzstoffstrom F)

5	Gemisch	n-Butene	Butane	iso-Buten
	A	78	19,7	2,3
	B	54,2	44,8	1
	C	56,9	42,3	0,8
	D	55,8	44,5	0,7
10	E	26,8	72,9	0,3
	F	26,4	73,2	0,4

B) Versuchsdurchführung

15 B.1) Umsetzungen an einer einzigen Katalysatorzone

Die Butene/Butane-Gemische gemäß Tabelle 1 wurden bei der mittleren Temperatur T über das Volumen Vol des Katalysators Kat geleitet welcher in der Vorrichtung gemäß Abbildung 1 platziert war.
20 Der Reaktorausstrag wurde isoliert und analysiert. Weitere Angaben zu den Versuchsparametern sowie den Versuchsergebnissen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

25 B.2) Umrechnung der Ergebnisse aus B.1 auf 2 und 3 Katalysatorzonen

Die Ergebnisse aus Abschnitt B.1 wurden rechnerisch zusammengefasst. Tabelle 3 zeigt die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse für die erfindungsgemäßen Abfolgen (Nr. 1, 4 und 5) von Katalysatorzonen sowie für die zu Vergleichszwecken ermittelten nicht erfindungsgemäßen Abfolgen (Nr. 2, 3, 6 und 7).
30

Den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, dass bei einer Kombination von zwei oder drei Katalysatorzonen zu einem Katalysatorfestbett im Sinne der vorliegenden Erfindung - bei vergleichbaren Alken-Umsätzen und Iso-Indizes der Octene - eine um 15 bis 33 % erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute bezüglich Octenen und Dodecenen erzielt wird, verglichen mit der Umsetzung an nicht-erfindungsgemäßen Katalysatorbetten. Zudem lassen sich diese Ergebnisse bei niedrigeren Reaktionstemperaturen am Katalysator erzielen, was erfahrungsgemäß zu einer verlängerten aktiven Lebensdauer des Katalysators (Standzeit) führt. Dadurch wird auch das Temperaturintervall vergrößert, in dem eine Umsatzsteigerung durch Temperaturerhöhung möglich ist.
45

Tabelle 2

Gemisch	Kat	Vol [l]	T [°C]	Octene [Gew.-%]	Dodecene [Gew.-%]	C16+-Alkene [Gew.-%]	U [%]	Iso-I
A	1a	40	60	83,7	13,3	3	70,5	0,95
B	1b	40	60	92,9	5,2	1,9	67,6	1,1
C	1b	40	80	88,7	9,1	2,2	70,2	1,15
D	1c	20	70	75,3	20,6	4,1	70,4	1,68
E	1a	40	90	82,4	13,8	3,8	68,1	1,01
F	1c	20	80	74,8	20,7	4,5	70	1,68

Gemisch der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1

Kat Verwendeter Katalysator

Vol Katalysatorvolumen

T Mittlere Reaktionstemperatur in der Katalysatorzone

C16+-Alkene Erhaltene Alkene mit 16 oder mehr Kohlenstoffatomen

U Buten-Gesamtumsatz

Iso-I Iso-Index der C8-Fraktion des Oligomerisierungs-Produktes

Tabelle 3:

Nr.	Katalysatorzone 1				Katalysatorzone 2				Katalysatorzone 3				U	A	RZA	Iso-I
	Kat	S:Ni	Vol [l]	T [°C]	Kat	S:Ni	Vol [l]	T [°C]	Kat	S:Ni	Vol [l]	T [°C]				
1 (erfindungsgemäß)	1a	0	40	60	1c	1	20	70	-	-	-	-	91,3	14,4	0,24	1,17
2 (Vergleich 1)	1b	0,34	40	60	1b	0,34	40	80	-	-	-	-	90,3	14,1	0,18	1,12
3 (Vergleich 2)	1a	0	40	60	1b	0,34	40	80	-	-	-	-	91,2	14,5	0,18	1,01
4 (erfindungsgemäß)	1b	0,34	40	60	1b	0,34	40	80	1c	1	20	80	97,1	15,2	0,15	1,15
5 (erfindungsgemäß)	1a	0	40	60	1b	0,34	40	80	1c	1	20	80	97,4	15,5	0,16	1,06
6 (Vergleich 3)	1b	0,34	40	60	1b	0,34	40	80	1a	0	40	90	96,9	15,2	0,13	1,11
7 (Vergleich 4)	1a	0	40	60	1b	0,34	40	80	1a	0	40	90	97,2	15,6	0,13	1,01

Kat Verwendeter Katalysator

S:Ni Molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel im Katalysator

Vol Katalysatorvolumen

T Mittlere Reaktionstemperatur in der Katalysatorzone

U Buten-Gesamtumsatz

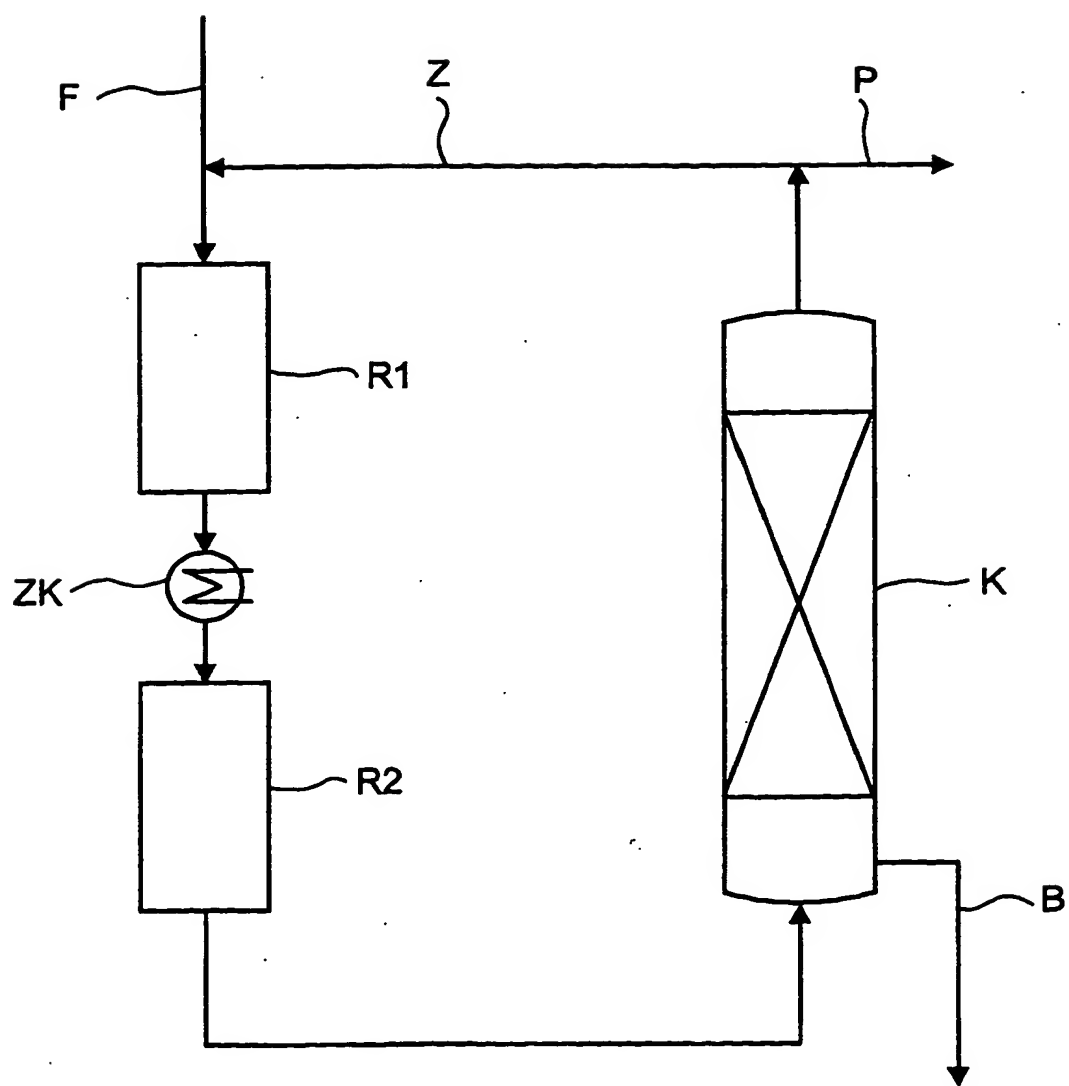
A Ausbeute an Alkenen mit 8 oder 12 Kohlenstoffatomen

RZA Mittlere Raum-Zeit-Ausbeute, ausgedrückt in Kilogramm Alkene mit 8 oder 12 Kohlenstoffatomen pro Liter Katalysator und Stunde

Iso-I Iso-Index der C8-Fraktion des Oligomerisierungs-Produktes

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem
5 festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oligomerisierung in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgenden Katalysatorzonen vornimmt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,5 und in der
10 letzten Katalysatorzone 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt und im Falle weiterer Katalysatorzonen zwischen der ersten und der letzten Katalysatorzone das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel dasjenige der jeweils vorangehenden Katalysatorzone, bezogen auf die Hauptrichtung des Einsatzstoffstromes, nicht
15 unterschreitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone mehr als 0,6 beträgt.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator gemäß WO-A 01/37989 verwendet.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator gemäß WO-A 95/14647 verwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkenstrom ein Gemisch aus Alkenen und Alkanen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen einsetzt.
30
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkenstrom ein Gemisch aus Butenen und Butanen einsetzt.
35
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkene des Alkenstromes in der ersten Katalysatorzone zu 65 bis 99, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt.
40



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/06838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C11/08 C07C2/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 57 173 A (BASF AG) 31 May 2001 (2001-05-31) cited in the application page 2, line 46 - line 49 page 4, line 21 - line 34; claims; examples ---	1-7
Y	WO 99 25668 A (VICARI MAXIMILIAN ; BASF AG (DE); BROX WOLFGANG (DE); KEUSER ULRICH) 27 May 1999 (1999-05-27) cited in the application page 3, line 34 - page 4, line 5 page 4, line 26 - line 34 page 5, line 35 - line 45 page 6, line 22 - line 32 page 7, line 2 - line 8 page 8, line 40 - page 9, line 2; claims; example 5 --- -/-	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2003

Date of mailing of the international search report

11/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 3/06838

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DE 199 22 038 A (BASF AG) 16 November 2000 (2000-11-16) column 2, line 54 -column 3, line 32 column 5, line 27 - line 30; claims -----</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/06838

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19957173	A	31-05-2001	DE 19957173 A1	31-05-2001
			AT 246043 T	15-08-2003
			CN 1399578 T	26-02-2003
			DE 50003148 D1	04-09-2003
			WO 0137989 A2	31-05-2001
			EP 1244518 A2	02-10-2002
			JP 2003514656 T	22-04-2003
<hr/>				
WO 9925668	A	27-05-1999	CN 1272834 T	08-11-2000
			DE 59801350 D1	04-10-2001
			WO 9925668 A1	27-05-1999
			EP 1030825 A1	30-08-2000
			ES 2162476 T3	16-12-2001
			JP 2002501873 T	22-01-2002
			TW 425381 B	11-03-2001
<hr/>				
DE 19922038	A	16-11-2000	DE 19922038 A1	16-11-2000
			WO 0069795 A1	23-11-2000
			EP 1177160 A1	06-02-2002
			JP 2002544246 T	24-12-2002
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C11/08 C07C2/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 57 173 A (BASF AG) 31. Mai 2001 (2001-05-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 46 - Zeile 49 Seite 4, Zeile 21 - Zeile 34; Ansprüche; Beispiele ---	1-7
Y	WO 99 25668 A (VICARI MAXIMILIAN ; BASF AG (DE); BROX WOLFGANG (DE); KEUSER ULRICH) 27. Mai 1999 (1999-05-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 5 Seite 4, Zeile 26 - Zeile 34 Seite 5, Zeile 35 - Zeile 45 Seite 6, Zeile 22 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 2 - Zeile 8 Seite 8, Zeile 40 - Seite 9, Zeile 2; Ansprüche; Beispiel 5 ---	1-7
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. November 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

11/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 22 038 A (BASF AG) 16. November 2000 (2000-11-16) Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 3, Zeile 32 Spalte 5, Zeile 27 - Zeile 30; Ansprüche -----	1-7

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/JP03/06838

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19957173	A	31-05-2001	DE	19957173 A1	31-05-2001
			AT	246043 T	15-08-2003
			CN	1399578 T	26-02-2003
			DE	50003148 D1	04-09-2003
			WO	0137989 A2	31-05-2001
			EP	1244518 A2	02-10-2002
			JP	2003514656 T	22-04-2003
WO 9925668	A	27-05-1999	CN	1272834 T	08-11-2000
			DE	59801350 D1	04-10-2001
			WO	9925668 A1	27-05-1999
			EP	1030825 A1	30-08-2000
			ES	2162476 T3	16-12-2001
			JP	2002501873 T	22-01-2002
			TW	425381 B	11-03-2001
DE 19922038	A	16-11-2000	DE	19922038 A1	16-11-2000
			WO	0069795 A1	23-11-2000
			EP	1177160 A1	06-02-2002
			JP	2002544246 T	24-12-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.